

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-066234

(43)Date of publication of application : 13.03.1989

(51)Int.Cl.

C08G 63/62

G02B 1/04

G11B 7/24

(21)Application number : 62-222965

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 08.09.1987

(72)Inventor : KAWAKI TAKAO

IWAIO SUMIO

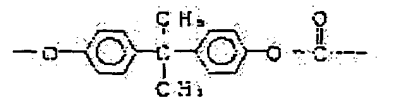
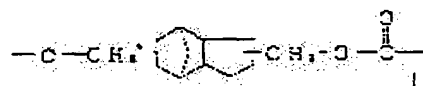
SHINTANI NOBUHIRO

(54) AROMATIC-ALIPHATIC POLYCARBONATE COPOLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled transparent copolymer, having low water absorption properties, low photoelasticity constant and well balanced refractive index and dispersion value and suitable as lenses, prisms, optical disk substrates, etc., by copolymerizing specific constituent units.

CONSTITUTION: The aimed copolymer, obtained by dissolving (A) bis chloroformate of 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane and (B) 70W10mol.% tricyclo (5.2.1.02,6)decanedimethanol in, e.g., an inert solvent (e.g., methylene chloride), adding an acid binder (e.g., pyridine) and reacting the components, preferably at 0W30° C and having constituent units expressed by formulas I and II and 0.3W1.0g/dl reduced viscosity [η SP/C].



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-66234

⑤ Int.Cl.⁴C 08 G 63/62
G 02 B 1/04
G 11 B 7/24

識別記号

NPT

庁内整理番号

6904-4J
7915-2H
Z-8421-5D

④ 公開 昭和64年(1989)3月13日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 芳香族-脂肪族ポリカーボネート共重合体

⑯ 特 願 昭62-222965

⑰ 出 願 昭62(1987)9月8日

⑱ 発 明 者 川 木 隆 雄 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社
本社研究所内⑲ 発 明 者 岩 男 澄 美 雄 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社
本社研究所内⑳ 発 明 者 新 谷 宣 広 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社
本社研究所内

㉑ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 小堀 貞文

明 細 書

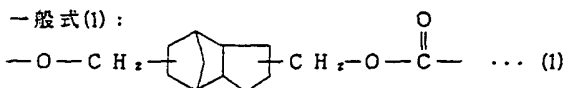
1. 発明の名称

芳香族-脂肪族ポリカーボネート共重合体

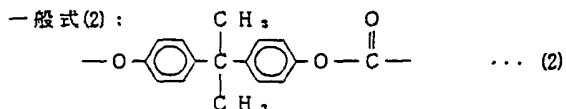
2. 特許請求の範囲

下記一般式(1)で表される構成単位及び下記一般式(2)で表される構成単位を有し、該一般式(1)で表される構成単位のマール分率が70~10%であり、メチレンクロライドを溶媒とする濃度0.2g/dlの溶液の20℃における還元粘度 $[\eta]_{sp}$ が0.3~1.0 dl/gである芳香族-脂肪族ポリカーボネート共重合体。

一般式(1):



一般式(2):



3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、低吸水性、低光弾性定数、バランス

のよい屈折率と分散値を有する透明な熱可塑性の芳香族-脂肪族ポリカーボネート共重合体を提供するものであり、各種レンズ、プリズム、光ディスク基板等のプラスチック光学材料に好適に利用できるものである。

(従来の技術)

プラスチック光学材料は、透明、軽量で成形性が優れていることから、各種レンズ、プリズム、光ディスク基板等に利用され、これらプラスチック材料としては、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート等の透明性樹脂が主に使用されている(特開昭56-131654号、同58-126119号等)。

(発明が解決しようとする問題点)

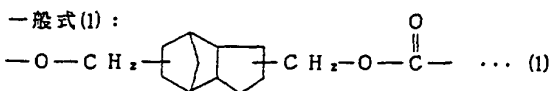
しかし、プラスチック光学材料には、透明性、耐熱性、低吸水性、機械的強度、表面硬度などの性能の他に、屈折率と分散値とのバランス、光弾性定数等の光学的性質が優れていることも必要であるが、ポリメチルメタクリレートは耐熱性が低く、吸水性が大きいという欠点があり、通常のビスフェノールAから誘導されるポリカーボネート

は、光弾性定数が大きく、熔融流動性が比較的悪いために成形品の複屈折が大きくなるという欠点がある。

本発明者らは、ポリカーボネート樹脂の上記の欠点を改良すべく鋭意検討した結果、トリシクロ(5.2.1.0^{2,4})デカンジメタノールとビスフェノールA (= 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン)との芳香族-脂肪族ポリカーボネート共重合体を見出し、本発明に到達した。

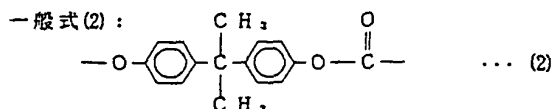
〔問題点を解決するための手段〕

すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表される構成単位及び下記一般式(2)で表される構成単位を有し、該一般式(1)で表される構成単位のモル分率が70~10%であり、メチレンクロライドを溶媒とする濃度0.2g/dlの溶液の20℃における還元粘度 $[\eta]_{sp}$ が0.3~1.0 dl/gである芳香族-脂肪族ポリカーボネート共重合体である。



料としては好ましくない。次に、上記の本コーポリマーの製法は、不活性溶媒中、酸結合剤の存在下に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、BPAと記す)のビスクロロホーマートとトリシクロ(5.2.1.0^{2,4})デカンジメタノール(以下、TCDMと記す)或いはTCDM及びBPAとを重縮合すること、又はTCDMのビスクロロホーマートとBPA或いはBPA及びTCDMとを重縮合すること、更に、BPAのビスクロロホーマート及びTCDMのビスクロロホーマートとの混合物とBPA及び/又はTCDMとを重縮合する方法による。

本発明の不活性溶媒としては、通常、メチレンクロライド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素が好適なものとして挙げられ、その他にトルエンなどの芳香族炭化水素なども使用可能であり、又、酸結合剤としては、ピリジン、キノリン、ジメチルアニリンなどが好適なものとして挙げられ、その他にトリエチレンジアミンなどの三級アミンなども使用可能である。また、反応には、一価のアルコール類やフェノール類を分子量調節



本発明における芳香族-脂肪族ポリカーボネート共重合体(以下、本コーポリマーという)還元粘度 $[\eta]_{sp}$ は、上記範囲0.3~1.0 dl/g、好ましくは0.3~0.8 dl/g(ここに、粘度計の溶媒のみのフロータイムは72.4秒のものを使用したときの値)である。本コーポリマーにおいて、還元粘度が0.3dl/g未満では、耐熱性や機械的強度が劣るものとなり、また1.0dl/gを越えると成形性が低下し、成形品の残留歪みが大きくなる。

又、本コーポリマーは構成単位である一般式(1)及び一般式(2)を含む、ランダム、ブロック或いは交互共重合体などを含むものであるが、該共重合体中の一般式(1)の構成単位のモル分率は70~10モル%の範囲とすべきである。モル分率が70モル%を越えると耐熱性が劣るものとなり、10モル%未満では光弾性定数、吸水率などが高くなり、更に屈折率と分散値とのバランスが悪くなり光学材

剤として通常使用し、通常は反応温度30℃以下、好ましくは0~20℃、反応時間0.3~10時間、好ましくは0.3~3時間で重縮合させることによる。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例により説明する。

合成例1

トルエン600mlに、BPA114g(0.5mol)を懸濁させ、温度を0~5℃に保ちながら、ホスゲン110ml(1.26mol)を1時間で吹き込んだ。吹き込み終了後、N,N-ジメチルアニリン150ml(1.20mol)を同温度下にて1時間で滴下した後、更に4時間攪拌下に反応させた。

反応終了後、窒素ガスを吹き込み過剰の未反応ホスゲン、反応によって副生した塩化水素の大部分を追いつ出し、希塩酸及び水で順次洗浄し、トルエンを減圧下に留去した。

甘い芳香臭の白色結晶(=BPAのビスクロロホーマート)171g(収率96.9%)を得た。この結晶の塩素含有量の分析結果からの純度は99.0%で

あった。

合成例 2

テトラヒドロフラン（以下、THF と記す）500 ml に、ホスゲン 90 ml (1.26 mol) を温度 5℃ 以下で導入し溶解させた。

この溶液に、THF 500 ml に TCDM 81.7g (0.417 mol) を溶解させた溶液を、同温度下に 1 時間を要して滴下し、引続き同温度で 1 時間攪拌反応させた。

反応終了後、窒素ガスを吹き込み過剰の未反応ホスゲン、反応によって副生した塩化水素の大部分を除去した。次いでテトラヒドロフランを温度 30℃ 以下で減圧下に留去した。

甘い芳香臭の粘稠な液体 (=TCDM のビスクロロホーマート) 130.4g (収率 97.5 %) を得た。この液体の塩素含有量の分析結果からの純度は 98.5 % であった。

実施例 1

合成例 1 で得た白色結晶 40.0g (0.112 mol) と p-tert-ブチルフェノール（以下、PTBP と記す）0.

又、添付の第 2 図 (IR) より、

- ・ 3040, 1600, 1500 cm^{-1} : 芳香環
- ・ 2950, 2880, 1470, 1370 cm^{-1} : メチル、メチレン 基
- ・ 1760, 1230 cm^{-1} : -OCOO-

であり、両モノマーを含有したポリカーボネートであることが理解される。

実施例 2

実施例 1 において、TCDM に代えて、TCDM 20.3g (0.056 mol) 及び BPA 12.3g (0.054 mol) を用いる他は同様として重合体を得た。

得られた重合体の物性測定結果を第 1 表に示した。

実施例 3

合成例 2 で得た TCDM のビスクロロホーマート 36.5g (0.112 mol) と PTBP 0.68g (0.0045 mol) の混合物に、メチレンクロライド 320 ml を加え、攪拌溶解し、この溶液に BPA 20.4g (0.0896 mol) と TCDM 4.4g (0.0224 mol) を加え溶解し、0~5℃ に冷却した。

以降、実施例 1 と同様にした。

68g (0.0045 mol) の混合物に、メチレンクロライド 320 ml を加え、攪拌溶解し、この溶液に TCDM 20.3g (0.112 mol) を加え溶解し 0~5℃ に冷却した。

0~5℃ に保ちながら、メチレンクロライド 80 ml とピリジン 20 ml (0.252 mol) の混合液を 5 分間を要して滴下し、1 時間攪拌し反応させた。

反応終了後、生成物を希塩酸および水で順次洗浄し、得られた有機相をメタノール 8 l 中に投入し、白色の重合体 55.1g (収率 95.4 %) を得た。

得られた重合体の物性測定結果を第 1 表に示した。

又、この重合体の核磁気共鳴スペクトル (NMR) 及び赤外吸収スペクトル (IR) を測定した結果を添付の第 1 図、第 2 図にそれぞれ示した。

添付の第 1 図 (NMR) より、

- ・ 0.6~2.8 ppm : 脂環式及び -CH₃ の H = 21.8
- ・ 3.7~4.5 ppm : 脂環式隣接メチル基の H = 4.0
- ・ 6.8~7.4 ppm : 芳香族の H = 8.9

であり、使用モノマーからのプロトン比 20:4:8 と近似したものであることが理解される。

得られた重合体の物性測定結果を第 1 表に示した。

なお、第 1 表には、末端停止剤として PTBP を用いて得た BPA のホモポリマーの試験結果を比較例 1 として示した。

又、第 1 表中の物性は、下記の方法により測定したものである。

- ・ 還元粘度 : 7 sp. 濃度 0.2g/dl のメチレンクロライドを溶媒とする溶液の 20℃ ± 0.01 における還元粘度。溶媒のみのフロータイム 72.4 秒。
- ・ T_g : ガラス転移温度、示差走査熱量分析計にて測定した。
- ・ Q 値 : 流れ値、島津製作所製、フローテスターにて 1 mm φ × 10 mm シノズル、250℃、120 kg/cm² で測定した。
- ・ T_d : 熱分解開始温度、熱天秤にて測定。
- ・ 屈折率 : JIS K 7105 に従いアッペ屈折計にて測定した。
- ・ 分散値 : アッペ屈折計にて測定し、アッペ数にて表示した。
- ・ 光弾性定数 : 溝尻光学工業所製、エスプソメーターにて、厚み 20 mm のキャストフィルムを用い、波長 633 nm で荷重変化による複屈折測定より算出した。
- ・ 吸水率 : JIS K 7209 に従い測定した。

・落球衝撃値 : 50mmφ×3.0mmの試験片に鋼球を7cmの距離より落下させ、試験片が破壊する鋼球重量で表示した。

第1表

	実施 1	実施 2	実施 3	比較 1
TCDM $\epsilon\%$	50	25	60	0
還元粘度 η_{sp}	0.60	0.68	0.42	0.41
T _g °C	115	131	108	148
Q 値 10^6cc/sec	6.1	1.2	45	9.2
T _d °C	325	337	313	445
屈折率	1.558	1.572	1.552	1.586
分散値	40	34	45	30
光弾性定数 $\times 10^4 \text{cm/dyne}$	4.2	5.6	3.6	7.8
吸水率 %	0.07	0.10	0.06	0.15
落球衝撃値 g	112<	112<	36	67

〔発明の作用および効果〕

以上、詳細な説明および実施例等から明瞭な如く、本発明の芳香族-脂肪族ポリカーボネートは、ポリカーボネートの耐熱性、機械的強度等の優れた特性を維持しながら、吸水率、屈折率と分散

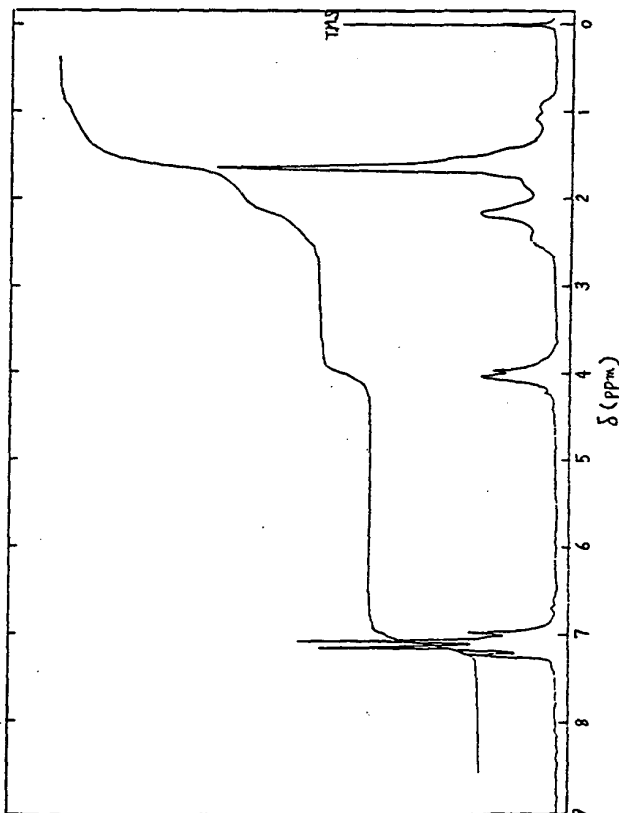
値のバランスおよび光弾性定数などの光学特性を改善したものである。従って、本発明の芳香族-脂肪族ポリカーボネートは、各種レンズ、プリズム、光ディスク基板などのプラスチック光学材料として好適に利用できるものである。

4.5. 図面の簡単な説明

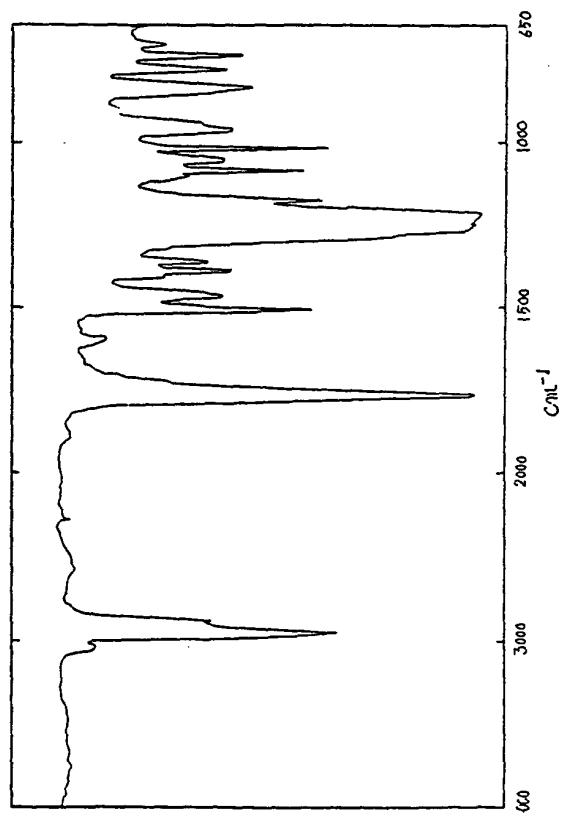
添付の第1図は本発明実施例1の芳香族-脂肪族ポリカーボネート樹脂の核磁気共鳴スペクトルの測定図であり、第2図は赤外吸収スペクトルの測定図である。

特許出願人 三菱瓦斯化学株式会社
代理人 (9070) 弁理士 小堀 貞文

第1図(NMR)



第2図(IR)



手続補正書(自発)

昭和63年8月26日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第222965号

2. 発明の名称

芳香族-脂肪族ポリカーボネート共重合体。

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所(Ⓔ100)東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

名称(446)三菱瓦斯化学株式会社

代表者 西川 禮二

4. 代理人

居所(Ⓔ100)東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

三菱瓦斯化学株式会社内

氏名(9070)弁理士 小堀 貞文

電話番号 03(506)2853.



5. 補正の対象

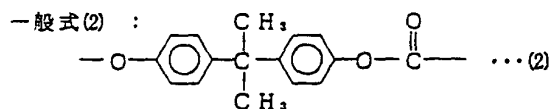
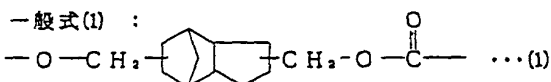
明細書の「特許請求の範囲」および

「発明の詳細な説明」の欄。



特許請求の範囲

下記一般式(1)で表される構成単位及び下記一般式(2)で表される構成単位を有し、該一般式(1)で表される構成単位が70~10%であり、メチレンクロライドを溶媒とする濃度0.2g/dlの溶液の20℃における還元粘度 $[\eta_{sp}/c]$ が0.3~1.0 g/dlである芳香族-脂肪族ポリカーボネート共重合体。



6. 補正の内容

(1). 明細書の「特許請求の範囲」の欄

別紙のとおり。

(2). 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

①. 第3頁第16行目の「 $[\eta_{sp}]$ 」を「 $[\eta_{sp}/c]$ 」に補正する。②. 第4頁下から第15行目の「 $[\eta_{sp}]$ 」を「 $[\eta_{sp}/c]$ 」に補正する。③. 第10頁第8行目の「 η_{sp} 濃度」を「 η_{sp}/c 濃度(c)」に補正する。

④. 第11頁第2行目の「7cm」を「127cm」に補正する。

⑤. 第11頁の第1表第1列第3行の「還元粘度 η_{sp} 」を「還元粘度 η_{sp}/c 」に補正する。

以上。